

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B05D 7/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/30841 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Juni 1999 (24.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07904 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Dezember 1998 (04.12.98) (30) Prioritätsdaten: 197 55 421.0 13. Dezember 1997 (13.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBACH, Ralf [DE/DE]; Auf der Hübben 15, D-40724 Hilden (DE). LANGE, Ilona [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 9, D-40764 Langenfeld (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, UZ, VN, YU, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: RUBBER-METAL COMPOSITE (54) Bezeichnung: GUMMI-METALL-VERBUND (57) Abstract <p>The invention relates to a method for the production of a metal-rubber composite on a metal, characterised in that a) a self-depositing resin is deposited on the metal and hardened; b) a primer is applied to the resin, if desired; c) a binding agent is deposited on the primer or self-depositing resin; d) a natural or synthetic rubber is deposited on the binding agent; e) the rubber is vulcanised at a temperature of 90-220 °C. The invention also relates to a composite component which can be obtained according to said method.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung eines Gummi-Metall-Verbundes auf einem Metall, dadurch gekennzeichnet, dass man a) auf dem Metall ein selbstabscheidendes Harz abscheidet und aushärtet; b) erwünschtenfalls auf dem Harz einen Primer aufträgt; c) auf dem Primer oder auf dem selbstabscheidenden Harz ein Bindemittel aufträgt; d) auf dem Bindemittel einen natürlichen oder synthetischen Gummi aufbringt und e) den Gummi bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 220 °C vulkanisiert, sowie ein hierdurch erhältliches Verbundbauteil.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Gummi-Metall-Verbund"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gummi-Metall-Verbundes, dessen Neuerung darin besteht, daß auf dem Metall eine Schicht eines selbstabscheidenden Harzes aufgebracht wird, bevor in einem späteren Schritt der Gummi aufvulkanisiert wird. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verbundbauteil aus Metall und Gummi, das zwischen der Metalloberfläche und dem Gummi eine ausgehärtete Schicht eines selbstabscheidenden Harzes enthält. Derartige Verbundbauteile sind in vielen technischen Gebieten einsetzbar. Beispielsweise genannt seien der Fahrzeug- und Maschinenbau.

An Gummi-Metall-Verbundbauteile ist die selbstverständliche Forderung zu stellen, daß der Gummi ausreichend fest auf dem Metall haftet. Eine ausreichend feste Haftung ist dann gegeben, wenn bei Haftungsprüfungen, bei denen man den Verbund aus Gummi und Metall auseinanderreißt, der Bruch innerhalb der Gummimasse und nicht zwischen Gummi und Metall erfolgt. Die Korrosionsfestigkeit der Gummi-Metall-Verbunde stellt jedoch bei vielen Anwendungsfällen ein ernstes Problem dar. Die Verbunde können mit korrosiven Medien wie beispielsweise Salzwasser in Kontakt kommen und müssen hierfür eine ausreichende Korrosionsfestigkeit aufweisen. Prinzipiell könnte der gesamte Gummi-Metall-Verbund nach seiner Herstellung überlackiert werden. Hierfür können jedoch keine Lacke verwendet werden, die bei einer Temperatur eingebrannt werden müssen, bei der der Gummi geschädigt wird. Nicht einzubrennende Lacke liefern jedoch keinen ausreichenden Korrosionsschutz. Und selbst bei gut korrosionsschützenden Lacken können Korrosionsprobleme auftreten, wenn aufgrund mechanischer Verformungen des Verbundes Risse oder Abplatzungen des Lackes entstehen.

Im Stand der Technik werden unterschiedliche Möglichkeiten vorgeschlagen, den Korrosionsschutz von Gummi-Metall-Verbunden zu verbessern. Die DE-A-27 48 686 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung der Korrosionsfestigkeit einer Gummi-Metall-Struktur, bei der man auf die Metalloberfläche vor der Verbindung mit dem Gummi einen Pulverlack auf Epoxidharzbasis aufbringt. Diese Beschichtung hat den Nachteil, daß sie bei den Temperaturen der Gummivulkanisation erweicht. Da man die Vulkanisation in der Regel unter Druck durchführt, besteht die Gefahr, daß sich der Gummi auf der erweichten Unterlage verschiebt. Die selbe Gefahr besteht bei einer späteren Belastung bei einer Temperatur, die oberhalb des Erweichungspunkts des Pulverlacks (ab etwa 50 °C) auftritt. Derartige Temperaturen können beispielsweise in einem in der Sonne abgestellten Kraftfahrzeug leicht erreicht werden.

Die EP-A-54 861 schlägt vor, vor dem Aufbringen des Gummis das Metall durch eine kataphoretische Tauchlackierung zu beschichten. Dies ist zum einen anlagentechnisch aufwendig, da vor der kataphoretischen Tauchlackierung eine chemische Vorbehandlung der Metalloberfläche wie beispielsweise eine Phosphatierung einschließlich einer Nachspülung durchzuführen ist. Es sind also mehrere vorgeschaltete Verfahrensschritte und damit mehrere Behandlungsbäder erforderlich. Außerdem bedingt die kataphoretische Tauchlackierung einen hohen Energieaufwand und hat daher wirtschaftliche Nachteile.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein neues Verfahren zur Herstellung eines Gummi-Metall-Verbundes zur Verfügung zu stellen. Dabei soll das Metall vor dem Aufbringen des Gummis mit einem Schutzüberzug mit bekanntermaßen guter Korrosionsschutzwirkung überzogen werden. Dieser Schutzüberzug soll auf verfahrenstechnisch einfache und damit ökonomische Weise aufbringbar sein und soll unter den Bedingungen der Vulkanisation des Gummis nicht erweichen.

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung demnach ein Verfahren zur Herstellung eines Gummi-Metall-Verbundes auf einem Metall, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) auf dem Metall ein selbstabscheidendes Harz abscheidet und aushärtet,
- b) erwünschtenfalls auf dem Harz einen Primer aufträgt,
- c) auf dem Primer oder auf dem selbstabscheidenden Harz ein Bindemittel aufträgt,
- d) auf dem Bindemittel einen natürlichen oder synthetischen Gummi aufbringt und
- e) den Gummi bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 220 °C vulkanisiert.

Als Metallsubstrat sind solche Metalle geeignet, deren Ionen zur Koagulierung und Abscheidung des selbstabscheidenden Harzes führen. Derzeit kommen hierfür insbesondere Gußeisen, Stahl oder sonstige eisenhaltige Substrate in Betracht. Demnach wird das Verfahren vorzugsweise unter Verwendung eisenhaltiger Substrate durchgeführt. Es kann jedoch auch auf Zink oder verzinktem Stahl durchgeführt werden, wenn hierfür geeignete Bäder selbstabscheidender Harze ausgewählt und/oder geeignete Vorspülungen eingesetzt werden. Auch andere Metallsubstrate kommen in Betracht, sofern selbstabscheidende Harze hierfür zur Verfügung stehen.

Die im Sinne dieser Erfindung verwendbaren selbstabscheidenden Harze werden in der Technik auch als Autophorese-Harze bzw. Autophorese-Lacke oder autophoretische Lacke bezeichnet. Im angelsächsischen Sprachgebrauch ist der Ausdruck „Autophoretic^R Coating Chemicals“ gebräuchlich. Hierfür wird in diesem Sprachraum häufig die Abkürzung „ACC^R“ verwendet. Das Prinzip der autophoretischen Lackabscheidung besteht darin, daß man eine saure wäßrige Emulsion eines organischen Polymers bereitstellt. Bringt man eine Metalloberfläche mit einer solchen Emulsion in Kontakt, werden durch Einwirkung der Säure Metallionen aus der Oberfläche herausgelöst. Diese verbinden sich mit den Polymerteilchen und führen zu deren Koagulierung. Da dieser Vorgang direkt an der Metalloberfläche stattfindet, scheidet sich das koagulierte Polymer als Überzug

auf der Metalloberfläche ab. Ist die Metalloberfläche vollständig mit Polymer bedeckt, kommt der Prozeß zum Stillstand. Die Schichtdicken, die man hierbei erhält, liegen in der Regel im Bereich von etwa 15 bis etwa 30 µm. Nach Abschluß der Beschichtung werden die Metallteile aus dem Behandlungsbad entfernt und überschüssige Behandlungsemulsion wird mit Wasser abgespült. Häufig erfolgt eine reaktive Nachspülung, die die Haftung des autophoretischen Lacks auf dem Metall und den Korrosionsschutz verbessert. Hierbei kommen beispielsweise Lösungen von Chromsäure und/oder Chromaten in Frage. Anschließend wird das Harz durch Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 140 bis 250 °C, vorzugsweise 150 bis 180 °C ausgehärtet.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren selbstabscheidenden Harze sind als solche im Stand der Technik zur Beschichtung von Metallteilen bekannt. Ihre Korrosionsschutzwirkung ist hinreichend erprobt. Beispiele selbstabscheidender Harze, wie sie im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind in der WO 93/15154 aufgeführt. Beispielsweise genannt sind hier Urethanharze, Epoxyharze, Polyesterharze und Harze auf Basis unterschiedlicher Acrylate. Spezielle Beispiele von Acrylatharzen sind solche, die eines oder mehrere der folgenden Monomere enthalten: Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure und Methacrylsäure, sowie Acryl-Alkyd-Harze. Diese Acrylate können als Copolymere mit Ethylen, Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylacetat vorliegen.

Harze auf Epoxidbasis, die ebenfalls im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, sind beispielsweise beschrieben in der WO 97/07163. Außer reinen Epoxidharzen sind Harze auf Epoxid-Acrylat-Basis geeignet.

Außer dem selbstabscheidenden Harz und der Säure enthalten die Emulsionen häufig Oxidationsmittel und/oder Fluoridionen. Hierdurch wird der Abscheidungsprozeß verbessert. Beispiele derartiger Verfahrensvarianten, die im Zuge der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge eingesetzt werden können, sind: EP-A-32 297, EP-A-374 772, WO 93/15154 und WO 93/16813.

Wie bei der Beschichtung von Metallteilen zum Korrosionsschutz üblich, ist es auch im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, zwischen dem Abscheiden des selbstabscheidenden Harzes und dem Aushärten eine Zwischenspülung mit einer wäßrigen Lösung von Chromsäure bzw. Chromaten vorzunehmen.

Das selbstabscheidende Harz wird bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 250, insbesondere von 150 bis 180 °C ausgehärtet.

Erwünschtenfalls kann nun auf dem selbstabscheidenden Harz ein sogenannter Primer aufgetragen werden. Zwingend erforderlich ist dieser Teilschritt für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens jedoch nicht. Primer sind in der Regel Dispersionen von organischen Polymeren in organischen Lösungsmitteln. Verwendbar sind beispielsweise Phenolharze, Chlorkautschuk und Epoxidharze, die auch in Kombination miteinander eingesetzt werden können. Vorzugsweise kombiniert man Phenolharze wahlweise mit Chlorkautschuk oder mit Epoxidharzen. Zusätzlich können die Primer als Additive Metalloxide und/oder Füllstoffe enthalten. Die Primer werden nach dem Auftragen bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 20 und etwa 100 °C getrocknet. Die Trockenschichtauflage beträgt in der Regel etwa 7 bis etwa 10 µm. Anstelle von Dispersionen in organischen Lösungsmitteln können auch wäßrige Primer-Dispersionen eingesetzt werden.

Auf die Primerschicht oder, wenn auf den Primer verzichtet wurde, auf das ausgehärtete selbstabscheidende Harz wird in einem weiteren Verfahrensschritt ein Bindemittel aufgetragen. Wie auch die Primer sind derartige Bindemittel im Stand der Technik für die Herstellung von Gummi-Metall-Verbunden bekannt. Basis der technisch üblichen Bindemittel ist in der Regel eine Mischung von halogenierten Polymeren wie beispielsweise Chlorkautschuk und von Vernetzern. Zusätzlich können Füllstoffe vorhanden sein. Der Verbund des Gummis mit dem Bindemittel wird verbessert, wenn das Bindemittel zusätzlich nitroso-substituierte Aromaten enthält. Ein technisch gebräuchliches Beispiel hierfür ist p-Dinitrosobenzol. Die Bindemittel liegen in der Regel als lösemittelhaltige Dispersionen vor. Sie werden bei 20 bis 100 °C getrocknet, wobei eine Schichtauflage von etwa 10 bis etwa 15 µm eingestellt wird. Auch wasserbasierte Bindemittel sind verfügbar und können in der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge eingesetzt werden.

In einem folgenden Teilschritt bringt man auf das Bindemittel einen natürlichen oder synthetischen Gummi auf. Dieser kann beispielsweise ausgewählt sein aus Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Ethylen-, Propylen-, Dien-Kautschuk und Nitril-Butadien-Kautschuk. Hierbei sind alle Kautschuk-Typen geeignet, die durch Heißvulkanisation vernetzbar sind. Beispiele sind die Kautschuke NR; IR, IIR, NBR, HNBR, CR, ACM, CSM, AEM, SBR und EPDM. Bevorzugte Kautschuke sind: NR, TR und NBR.

Das Gummi wird bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 220 °C, vorzugsweise im Bereich von 120 bis 190 °C vulkanisiert. Vorzugsweise preßt man während des Vulkanisationsschritts die Gummimasse gegen das Substrat. Hierbei werden Drucke im Bereich von etwa 50 bis etwa 200 bar ausgeübt. Generell hängt die Vulkanisationszeit von der Art des verwendeten Gummis und von der Größe der Bauteile ab. Sie kann also in weiten Grenzen schwanken und beispielsweise im Bereich von etwa 5 bis etwa 120 Minuten liegen. Beispielsweise kann die Vulkanisation bei einer Temperatur im Bereich zwischen 150 und 180 °C für eine

Zeitdauer von 10 Minuten bei einem Preßdruck von etwa 100 bar erfolgen. Häufig ist es empfehlenswert, zuerst für eine bestimmte Zeitdauer bei einer niederen Temperatur vorzuvulkanisieren und anschließend bei erhöhter Temperatur auszuvulkanisieren. Beispielsweise kann die Vorvulkanisation für eine Zeitdauer im Bereich von etwa 5 bis etwa 15 Minuten bei einer Temperatur zwischen etwa 90 und etwa 120 °C, das Ausvulkanisieren für eine Zeitdauer im Bereich von etwa 10 bis etwa 20 Minuten bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 160 und etwa 190 °C erfolgen.

In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein Verbundbauteil aus Metall und Gummi, das zwischen der Metalloberfläche und dem Gummi eine ausgehärtete Schicht eines selbstabscheidenden Harzes enthält. Vorzugsweise liegt hierbei zwischen der Schicht eines selbstabscheidenden Harzes und dem Gummi zumindest eine Bindemittelschicht, erwünschtenfalls sowohl eine Primer- als auch eine Bindemittelschicht. Die hierfür in Frage kommenden selbstabscheidenden Harze, Kautschuke (= Gummi), Primer und Bindemittel wurden vorstehend näher beschrieben.

Die erfindungsgemäßen und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Verbundbauteile haben den Vorteil, daß zwischen Metall und Gummi die gut korrosionsschützende Schicht des selbstabscheidenden Harzes liegt. Häufig sind die Verbundbauteile so gestaltet, daß nicht die gesamte Metalloberfläche mit Gummi bedeckt ist. Die nicht mit Gummi bedeckte Metalloberfläche liegt jedoch unter der durchgehenden Schicht des selbstabscheidenden Harzes und ist hierdurch vor Korrosion geschützt. Die Schicht des selbstabscheidenden Harzes überzieht die gesamte Metalloberfläche unabhängig davon, ob hierauf der Gummi folgt oder nicht. Hierdurch wird ein Korrosionsangriffspunkt an der Stelle, wo die Gummibeschichtung beginnt, vermieden.

Die erfindungsgemäße Verfahrensfolge kann beispielsweise in die folgende Behandlungsfolge eingebettet sein:

1. alkalische Reinigung
2. Spülen
3. Spülen mit vollentsalztem Wasser
4. Abscheidung des selbstabscheidenden Harzes
5. Spülen
6. Spülen mit reaktiver Spüle (kann insbesondere bei Verwendung selbstabscheidender Harze auf Epoxidbasis unterbleiben)
7. Trocknen
8. ggf. Auftrag und Trocknen des Primers
9. Auftrag und Trocknen des Bindemittels
10. Aufbringen und Vulkanisation des Gummis.

Ausführungsbeispiele

Die Trockenhaftung des Gummimetallverbunds wurde mittels Schälprüfung nach DIN 53531, Teil 1 überprüft. Als Probekörper wurden ungestrahlte ASTM-B-Körper, ST 37, verwendet. Nach der Beschichtung mit dem selbstabscheidenden Harz wurden in einer ersten Versuchsreihe ohne reaktive Nachspülung des selbstabscheidenden Harzes und ohne Verwendung eines Primers das organisch-basierte Bindemittel Chemosil^R 411 durch Tauchen oder das wasserbasierte Bindemittel XW 7484 durch Aufpinseln aufgebracht. Als Gummi wurden der Naturkautschuk NR 11426 und der synthetische Nitril-Butadien-Kautschuk NBR 60041 verwendet. Der Kautschuk wurde bei 160 °C unter einem Preßdruck von 100 bar für 10 bis 30 Minuten ausgehärtet.

Mit einer Reißmaschine wurden die Haftwerte in daN/mm ermittelt und anschließend das Reißbild begutachtet.

Die Ergebnisse sind im Vergleich zu einer Standardbehandlung (ohne ACC-Beschichtung: Blech + Primer + Bindemittel+ Gummi) in Tabelle 1 enthalten. Sie zeigen, daß mit dem erfindungsgemäßen Gummi-Metall-Verbund ähnliche Haftwerte wie mit Standardverfahren zu erzielen sind. Die Standardverfahren liefern jedoch bekanntermaßen nicht die Korrosionsschutzwirkung, die durch die Beschichtung mit dem selbstabscheidenden Harz erreicht wird.

Tabelle 1: Gummi-Metall-Verbund auf Epoxid-basierten selbstabscheidenden Harzen (Mittelwerte von je 3 Messungen)

Beispiel-Nr.	Harz	Schichtdicke (μm)	Bindemittel	Gummi NR 11426		Gummi NBR 60041	
				Haftung (daN/mm)	Reißbild ¹⁾	Haftung (daN/mm)	Reißbild ¹⁾
Beisp.1	Epoxid	15 – 20	Chemosil ^R 411	29	95 R/M	93	100 R
Beisp.2	Epoxid/Acryl- Gemisch	20	Chemosil ^R 411	29	100 R	99	100 R
Vergl.1	Standard ²⁾		Chemosil ^R 411	28	100 R	96	100 R
Beisp.3	Epoxid	15 – 20	XW 7484	30	95 R/CP	73	45 R/CP
Beisp.4	Epoxid/Acryl- Gemisch	20	XW 7484	30	95 R/CP	keine Haftung	keine Haftung
Vergl.2	Standard ³⁾			26	100 R	-	-

1) R = Trennung im Gummi (Zahl = Flächenprozent des Reißbildes) 2) Blech (gestrahlt) mit Primer Chemosil^R 211

M = Trennung zwischen Metall und Haftmittel

3) Blech (gestrahlt) mit Primer XW 1180

CP = Trennung zwischen ACC-Schicht und Bindemittel

Die Tabelle 2 zeigt Haftungswerte und Reißbilder bei Verwendung des Acrylat-basierten selbstabscheidenden Harzes Autophoretic^R 703, Henkel Surface Technologies. Nach Abscheidung des selbstabscheidenden Harzes wurde eine reaktive Spülung mit Chromsäure-haltigen Lösungen unterschiedlicher Konzentration durchgeführt und das Harz ausgehärtet wie in Tabelle 2 angegeben. Mit oder ohne Zwischenauftrag eines Primers wurden verschiedene Bindemittel verwendet. Bindemittel und Primer sind Handelsprodukte der Henkel KGaA in Düsseldorf. Prüfverfahren, Vergleichsprüfungen, verwendete Gummitypen und Vulkanisationsbedingungen wie vorstehend.

Tabelle 2: Gummi-Metall-Verbunde auf Acrylat-basiertem selbstabscheidendem Harz (Mittelwerte aus je 3 Messungen); Produkte und Auswertung: vgl. Tabelle 1; Vergleichsbeispiele: Blech gestrahlt

a) Gummi: NR 11426

Beisp.-Nr.	Reaktive Spüle	Aushärten des Harzes	Primer	Bindemittel	Hafttest (daN/mm)	Rißbild
Beisp.5	4,04 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C 15 Minuten 180 °C	Chemosil 211	Chemosil 222	29	100 R
Beisp.6	4,04 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C 15 Minuten 180 °C	-	Chemosil 222	27	100 R
Beisp.7	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C 15 Minuten 180 °C	XW 1180	XW 7484	26	100 R
Beisp.8	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C 15 Minuten 180 °C	Chemosil 211	Chemosil 222	31	100 R
Beisp.9	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C 15 Minuten 180 °C	-	Chemosil 222	29	100 R
Beisp.10	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C 15 Minuten 180 °C	XW 1180	XW 7484	30	100 R
Beisp.11	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C	Chemosil 211	Chemosil 222	32	100 R

Fortsetzung Tabelle 2

Beisp.-Nr.	Reaktive Spüle	Aushärten des Harzes	Primer	Bindemittel	Hafttest (daN/mm)	Rißbild
Beisp.12	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C	-	Chemosil 222	36	100 R
Beisp.13	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C	XW 1180	XW 7484	27	100 R
Beisp.14	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C	-	XW 7484	29	100 R
Vergl.3			Chemosil 211	Chemosil 222	28	100 R
Vergl.4			XW 1180	XW 7484	28	100 R

Fortsetzung Tabelle 2

b) Gummi: NBR 60041

Beisp.-Nr.	Reaktive Spüle	Aushärten des Harzes	Primer	Bindemittel	Hafttest (daN/mm)	Rißbild
Beisp.16	4,05 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C 15 Minuten 180 °C	Chemosil 211	Chemosil 222	88	95 R
Beisp.17	4,05 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C 15 Minuten 180 °C	-	Chemosil 222	83	95 R
Beisp.18	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C 15 Minuten 180 °C	Chemosil 211	Chemosil 222	93	100 R
Beisp.19	1,13 g/l Cr(VI)	10 Minuten 107 °C	Chemosil 211	Chemosil 222	81	100 R
Vergl.5			Chemosil 211	Chemosil 222	86	100 R

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Gummi-Metall-Verbundes auf einem Metall, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) auf dem Metall ein selbstabscheidendes Harz abscheidet und aushärtet,
 - b) erwünschtenfalls auf dem Harz einen Primer aufträgt,
 - c) auf dem Primer oder auf dem selbstabscheidenden Harz ein Bindemittel aufträgt,
 - d) auf dem Bindemittel einen natürlichen oder synthetischen Gummi aufbringt und
 - e) den Gummi bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 220 °C vulkanisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das selbstabscheidende Harz im Teilschritt a) ausgewählt ist aus Harzen auf Acrylatbasis, Acrylat-Alkydharzbasis, Epoxidbasis und Epoxid-Acrylat-Basis.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Teilschritt a) zwischen dem Abscheiden des selbstabscheidenden Harzes und dem Aushärten eine Zwischenspülung mit einer wässrigen Lösung von Chromaten bzw. Chromsäure erfolgt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das selbstabscheidende Harz bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 250 °C aushärtet.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man im fakultativen Teilschritt b) einen Primer auf Basis von Phenolharzen, Chlorkautschuk oder von Epoxidharzen aufträgt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt c) ein Bindemittel auf Basis einer Mischung von halogenierten Polymeren und von Vernetzern aufträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel nitrososubstituierte Aromaten enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der natürliche oder synthetische Gummi im Teilschritt d) ausgewählt ist aus Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Ethylen-, Propylen, Dien-Kautschuk und Nitril-Butadien-Kautschuk.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man während dem Vulkanisieren im Teilschritt e) auf den Gummi einen Druck im Bereich von 50 bis 200 bar ausübt.
10. Verbundbauteil aus Metall und Gummi, das zwischen der Metalloberfläche und dem Gummi eine ausgehärtete Schicht eines selbstabscheidenden Harzes enthält.